

(54) THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(57) Abstract:

PURPOSE: To obtain the title composition having excellent impact resistance and fluidity and giving a molded article having uniform matte surface, by compounding a rubber-modified styrene-based thermoplastic resin with an olefin copolymer having epoxy group free from olefin and a polymer containing a specific functional group.

CONSTITUTION: The objective composition is produced by compounding (A) 40W99.8pts.wt. of a rubber-modified styrene-based thermoplastic resin (e.g. ABS or HIPS) with (B) 0.1W20pts.wt. of an olefin-free copolymer containing epoxy group and composed essentially of aromatic vinyl compound and (C) 0.1W50pts. wt. of a copolymer containing an aromatic vinyl compound as an essential component and having one or more functional groups selected from carboxyl group, acid anhydride group, hydroxyl group and nitrogen-containing base. The amount of rubber in the composition is 5W40wt.%.

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平1-101355

⑮ Int.Cl.<sup>4</sup>

C 08 L 51/04  
25/04  
101/06

識別記号

LKY  
LDW

庁内整理番号

8319-4J  
7445-4J

⑬ 公開 平成1年(1989)4月19日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全10頁)

⑭ 発明の名称 熱可塑性樹脂組成物

⑰ 特 願 昭62-260124

⑱ 出 願 昭62(1987)10月14日

⑲ 発 明 者 峰 松 宏 行 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 住友ノーガタック株式会社愛媛工場内

⑲ 発 明 者 山 本 哲 矢 愛媛県新居浜市菊本町2丁目10番2号 住友ノーガタック株式会社愛媛工場内

⑲ 出 願 人 住友ノーガタック株式会社 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

明 細 書

1. 発明の名称

熱可塑性樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1) (A)ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂、(B)オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体および(C)カルボキシル基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少くとも一種の官能基を有する重合体を、(A)■(B)および(C)の合計量を100重量部として、(A)40～99.8重量部、(B)0.1～20重量部および(C)0.1～50重量部であり、かつ組成物中に含まれるゴム量が5～40重量部となる割合で混合してなることを特徴とする熱可塑性樹脂組成物。

2) オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)が芳香族ビニル化合物を必須成分とする共重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3) 官能基を有する重合体(C)が芳香族ビニル化

合物を必須成分とする共重合体である特許請求の範囲第1項記載の熱可塑性樹脂組成物。

4) 官能基を有する重合体(C)における官能基がカルボキシル基または酸無水物基である特許請求の範囲第3項記載の熱可塑性樹脂組成物。

3. 発明の詳細な説明

<産業上の利用分野>

本発明は、耐衝撃性および流れ性に優れると共に、成形時に均一な艶消しの成形品表面を与える熱可塑性樹脂組成物に関する。

<従来の技術>

ABS樹脂に代表されるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂は、耐衝撃性、剛性等の機械的性質や加工性と共に光沢等の成形品外観に優れており、自動車部品、事務機器部品、雑貨等の広範囲の用途に使用されている。しかし、最近では自動車内装部品を主体に、安全性の観点から又はマット調の落ち着いた風合を得るために、低光沢の艶消し材料に対する要求も強まっている。

従来、ゴム変性スチレン系樹脂の艶消し方法

としては、(i)炭酸カルシウム等の無機充填剤の添加、(ii)ゴム質重合体の添加、(iii)エチレン系不飽和カルボン酸の共重合による導入、(iv)エポキシ基含有オレフィン共重合体の添加等が提案されている。

#### <発明が解決しようとする問題点>

前記の艶消し方法の中で、(i)無機充填剤の添加はゴム変性樹脂の特徴である耐衝撃性が著しく低下するという難点がある。又、(ii)ゴム質重合体の添加は成形品表面にフローマーク等の欠陥が発生し、均一な艶消し表面が得られないという問題があり、(iii)エチレン系不飽和カルボン酸の導入は成形品表面の艶ムラが大きいという問題がある。

(iv)エポキシ基含有オレフィン共重合体の添加は前記(i)・(ii)および(iii)の方法に比して、艶消し効果に優れると共に欠陥のない均一な艶消し表面が得られるという長所を有するが、その添加量を増すにつれて樹脂の流れ性の低下および耐衝撃性、特にノッチ付衝撃強度の低下という問

題がある。

#### <問題点を解決するための手段>

本発明者らは、上述の問題点を改良すべく鋭意検討した結果、ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂にオレフィンを含まないエポキシ基含有オレフィン共重合体と共に特定の官能基を含有する重合体を添加する事により、流れ性の低下および衝撃強度の低下が少く、かつ均一な艶消しの成形品表面を与える熱可塑性樹脂組成物が得られる事を見出し本発明に到達した。

即ち本発明は、(A)ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂、(B)オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体および(C)カルボキシ基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少くとも一種の官能基を有する重合体を、(A)・(B)および(C)の合計量を100重量部として、(A)40～99.8重量部、(B)0.1～20重量部および(C)0.1～50重量部であり、かつ組成物中に含まれるゴム量が5～40重量%となる割合で混合してなる熱可塑性樹脂組成物を提供するも

のである。

以下に本発明について詳細に説明する。

#### <ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)>

本発明におけるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)とは、ゴムの存在下に芳香族ビニル化合物および必要に応じてこれと共重合可能なエチレン系不飽和化合物を重合して得られるグラフト共重合体、又は該グラフト共重合体と芳香族ビニル化合物および必要に応じてこれと共重合可能なエチレン系不飽和化合物を重合して得られる芳香族ビニル系重合体との混合物である。

ゴムとしては、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、ブタジエン-アクリロニトリル共重合体等のブタジエン系ゴム(i)、エチレンとプロピレン又はブテンからなる二元共重合体(EPR)、エチレン、プロピレン又はブテンおよび非共役ジエンからなる三元共重合体(EPDM)などのエチレン- $\alpha$ オレフィン系ゴム(ii)、架橋剤の存在下もしくは非存在下に、アルキル基の炭素数が1～16のアルキルアク

リレート(メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレートなど)の一種または二種以上、さらに必要に応じて他の共重合可能な単量体の一種または二種以上を重合もしくは共重合して得られるアルキルアクリレート系ゴム(iii)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(iv)、塩素化ポリエチレン(v)等々が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

芳香族ビニル化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $o$ -メチルスチレン、 $m$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $t$ -ブチルスチレン、 $\alpha$ -メチルビニルトルエン、ジメチルスチレン、クロルスチレン、ジクロルスチレン、ブロムスチレン、ジブロムスチレン、ビニルナフタレン等が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

芳香族ビニル化合物と共重合可能なエチレン系不飽和化合物としては、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、エタクリロニトリル、フ

マロニトリル等のシアン化ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、プロピルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド、N-フェニルマレイミド、N-メチルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド等のマレイミド化合物およびアクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド化合物が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂の好ましい例としては、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル-スチレン共重合体(ABS)、ブタジエン系ゴム変性スチレン重合体(HIPS)、ブタジエン系ゴム変性メチルメタクリレート-スチレン共重合体(MBS)、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル-メチルメタクリレート-スチレン共重合体(ABSM)、ブタジエン

系ゴム変性アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン-スチレン共重合体、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル- $\alpha$ -メチルスチレン-メチルメタクリレート-スチレン共重合体、ブタジエン系ゴム変性スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ブタジエン系ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-N-フェニルマレイミド共重合体、ブタジエン系ゴム変性スチレン-メチルメタクリレート-N-フェニルマレイミド共重合体が挙げられ、さらに、これらの共重合体におけるブタジエン系ゴム(i)を、それぞれエチレン- $\alpha$ -オレフィン系ゴム(ii)、アルキルアクリレート系ゴム(iii)、エチレン-酢酸ビニル共重合体(iv)または塩素化ポリエチレン(v)に置換したのも挙げることができる。これらは一種または二種以上用いることができる。

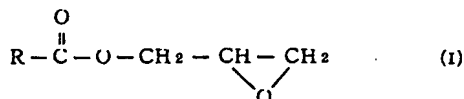
ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組合わせた方法が用いられる。

#### <オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)>

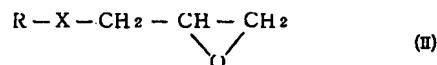
次に本発明において用いられるオレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)とは、不飽和エポキシ化合物とエチレン系不飽和化合物(この項においてはオレフィンを除く)からなる共重合体である。エポキシ基含有共重合体の組成比には特に制限はないが、不飽和エポキシ化合物0.05~50重量%、特に0.1~30重量%であることが好ましい。

不飽和エポキシ化合物とは、分子中にエチレン系不飽和化合物と共重合しうる不飽和基と、エポキシ基をそれぞれ有する化合物である。

例えば、下記一般式(I)、(II)および(III)で表わされるような不飽和グリシジルエステル類、不飽和グリシジルーエーテル類、エポキシアルケン類、P-グリシジルスチレン類などの不飽和エポキシ化合物である。

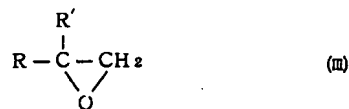
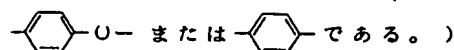


(Rはエチレン系不飽和結合を有するC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>の炭化水素基である。)



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>の炭化水素基である。

Xは-CH<sub>2</sub>-O-



(Rはエチレン系不飽和結合を有するC<sub>2</sub>~C<sub>18</sub>の炭化水素基である。R'は水素またはメチル基である。)

具体的にはグリシジルアクリレート、グリシジルメタクリレート、イタコン酸グリシジルエステル類、ブテンカルボン酸エステル類、アリ

ルグリシジルエーテル、2-メチルアリルグリシジルエーテル、スチレン- $\beta$ -グリシジルエーテル、3,4-エポキシブテン、3,4-エポキシ-3-メチル-1-ブテン、3,4-エポキシ-1-ペンテン、3,4-エポキシ-3-メチルペンテン、5,6-エポキシ-1-ヘキセン、ビニルシクロヘキセンモノオキシド、 $\beta$ -グリシジルスチレンなどが挙げられる。特にグリシジリアクリレート又はグリシジルメタクリレートが好ましい。

エチレン系不飽和化合物としては、ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の項で述べた芳香族ビニル化合物、シアン化ビニル化合物、不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド化合物、~~および不飽和アミド化合物~~ <sup>および不飽和アミド化合物</sup> ~~並びに不飽和マレイン酸等の不飽和酸~~ <sup>並びに不飽和マレイン酸等の不飽和酸</sup> 無水物が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

これらの化合物のうち、芳香族ビニル化合物を必須成分とすることが好ましい。

これらのエチレン系不飽和化合物は、不飽和

エポキシ化合物との共重合の際、全化合物に対して50~99.5重量%特に70~99.9重量%共重合される。

オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体は、不飽和エポキシ化合物とエチレン系不飽和化合物を共重合することにより得られる。

また共重合可能な重合体の存在下に不飽和エポキシ化合物および/またはエチレン系不飽和化合物をグラフト共重合する事により製造される。

エポキシ基含有共重合体の好ましい例としては、スチレン-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル-グリシジルメタクリレート共重合体、スチレン-アクリロニトリル-メチルメタクリレート-グリシジルメタクリレート共重合体、およびゴムの存在下にグリシジルメタクリレート、または、上記の共重合体を構成する単量体混合物をグラフト反応させた共重合体が挙げられる。

エポキシ基含有共重合体の製造方法としては、

乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合法又はこれらを組み合わせた重合方法が用い

られる。  
<官能基含有重合体(C)>

本発明において用いられる官能基を有する重合体(C)とは、カルボキシル基、酸無水物基、水酸基および含窒素塩基の群から選ばれる少なくとも一種の官能基を有するエチレン系不飽和化合物の重合体、又は該エチレン系不飽和化合物と他の不飽和化合物との共重合体である。

カルボキシル基を有するエチレン系不飽和化合物としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

酸無水物基を有するエチレン系不飽和化合物としては、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が例示され、一種又は二種以上用いることができる。

水酸基を有するエチレン系不飽和化合物としては、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、ヒドロキシプロピル(メタ)アクリレートが例

示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

含窒素塩基を有するエチレン系不飽和化合物としては、ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレート、2-ビニルピリジン、3-ビニルピリジン、4-ビニルピリジン、2-メチル-5-ビニルピリジン、N-ビニルイミダゾール、N-ビニルインドール、N-ビニルカルバゾール、N-ビニルピロール、p-アミノスチレン、p-ジメチルアミノスチレンが例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

これらの官能基を有するエチレン系不飽和化合物のうち、特にカルボキシル基、または酸無水物基を有するものが好ましい。

官能基を有するエチレン系不飽和化合物と共重合する他の不飽和化合物としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン等のオレフィン化合物、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $\beta$ -メチルスチレン等の芳香族ビニル化合物、アクリロニトリル、メタクリロニトリル等のシアン化ビニル

化合物、メチルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、メチルメタクリレート等の不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、マレイミド、N-フェニルマレイミド等のマレイミド化合物、アクリルアミド、メタクリルアミド等の不飽和アミド化合物、酢酸ビニル、プロピオン酸ビニル等のビニルエステル化合物ならびにゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の項で述べたゴムを構成する化合物が例示され、一種又は二種以上用いる事ができる。

官能基含有重合体(C)は、官能基を有するエチレン系不飽和化合物と他の不飽和化合物とを共重合するか、他の不飽和化合物重合体の存在下に官能基を有するエチレン系不飽和化合物をグラフト共重合する事により製造される。特に、芳香族ビニル化合物を必須成分とすることが好ましい。

官能基含有重合体(C)の製造方法としては、乳化重合法、懸濁重合法、塊状重合法、溶液重合

法又はこれらを組合わせた重合方法が用いられる。

官能基含有重合体(C)の例としては、スチレン-アクリル酸共重合体、スチレン-メタクリル酸共重合体、アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸共重合体、スチレン-メチルメタクリレート-メタクリル酸共重合体ならびに前記の共重合体におけるアクリル酸またはメタクリル酸を無水マレイン酸で置換したもの、スチレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、スチレン-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ヒドロキシエチルメタクリレート共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ジメチルアミノエチルメタクリレ-

ト共重合体、スチレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、アクリロニトリル-スチレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、スチレン-2-ビニルピリジン共重合体、アクリロニトリル-スチレン-2-ビニルピリジン共重合体、エチレン-アクリル酸共重合体およびその金属塩、エチレン-メタクリル酸共重合体およびその金属塩、エチレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、エチレン-プロピレン-アクリル酸共重合体、エチレン-プロピレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性スチレン-アクリル酸共重合体、ゴム変性スチレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-アクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-メタクリル酸共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-2-ビニルピリジン共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-ヒドロキシエチルアクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-ヒドロキシエ

チルメタクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-ジメチルアミノエチルアクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-ジエチルアミノエチルメタクリレート共重合体、ゴム変性アクリロニトリル-スチレン-2-ビニルピリジン共重合体が挙げられ、一種又は二種以上用いる事ができる。

ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)および官能基含有重合体(C)の混合組成は、(A)、(B)および(C)の合計量を100重量部として、(A)40~99.8重量部、好ましくは75~99重量部、(B)0.1~20重量部、好ましくは0.5~10重量部、(C)0.1~50重量部、好ましくは0.5~20重量部であり、かつ組成物に含まれるゴム量が5~40重量部、好ましくは10~30重量部である。

ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)が40重量部未満では衝撃強度と流れ性のバランスが低下し、99.8重量部を越えると艶消し効果が不

充分となる。オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)が0.1重量部未満では均一な艶消し表面が得られず、又艶消し効果が不充分となり、20重量部を越えると流れ性の低下が顕著となる。官能基含有重合体(C)が0.1重量部未満では、本発明の組成物に比して艶消し効果が低下し、50重量部を越えると流れ性の低下が顕著となる。又組成物中のゴム量が5重量部未満では衝撃強度の低下が顕著となり、40重量部を越えると流れ性および剛性が低下し好ましくない。

ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)および官能基含有重合体(C)の混合方法については特に制限はなく、ラテックス状態で、又は粉末、ビーズ、ペレット等の状態で混合することができる。又それらの混合順序についても特に制限はなく、三成分の一括混合、二成分を予備混合した後残る一成分を混合する方法のいずれでも良い。溶融混練方法としては、パンバリーミキサ

後アクリロニトリル15部、スチレン35部および~~α-メチルメルカプト~~ブタン0.2部からなる混合モノマー溶液および不均化ロジン酸カリウム2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、3時間熟成して重合を完結し、ABSグラフト共重合体ラテックスを得た。

## A-2

窒素置換した反応器に、過硫酸カリウム0.3部および純水120部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その後アクリロニトリル30部、スチレン70部および~~α-メチルメルカプト~~ブタン0.3部からなる混合モノマー溶液および不均化ロジン酸カリウム2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、3時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリル-スチレン共重合体ラテックスを得た。

一、ロール、押出機等の公知の方法を採用することができる。

なお、混合時に、必要に応じて酸化防止剤、紫外線吸収剤、帯電防止剤、滑剤、染料、顔料、可塑剤、難燃剤、離型材等の添加剤を配合することができる。又、ポリアセタール、ポリカーボネート、ポリブチレンテレフタレート、ポリフェニレンオキサイド、ポリメチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル等の熱可塑性樹脂を適宜配合することもできる。

次に実施例および比較例により本発明を具体的に説明する。尚、部数およびパーセントについてはいずれも重量基準で示した。

## 参考例1 ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の製造

## A-1

窒素置換した反応器に、平均粒子径0.4μ、ゲル含有率80%、固形分50%のポリブタジエンラテックス100部、過硫酸カリウム0.3部および純水100部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その

## A-3

窒素置換した反応器に、純水150部、過硫酸カリウム0.5部およびラウリル硫酸ナトリウム2部を仕込んだ後、攪拌下に70℃に昇温した。その後アクリロニトリル30部、α-メチルスチレン70部および~~α-メチルメルカプト~~ブタン0.2部からなる混合モノマー溶液を5時間に亘って連続添加し、その後重合系を75℃に昇温し、5時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリル-α-メチルスチレン共重合体ラテックスを得た。

## A-4

窒素置換した反応器に、純水120部および過硫酸カリウム0.3部を仕込んだ後、攪拌下に65℃に昇温した。その後、アクリロニトリル25部、N-フェニルマレイミド25部、スチレン50部および~~α-メチルメルカプト~~ブタン0.3部からなる混合モノマー溶液およびラウリル硫酸ナトリウム

2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、3時間熟成して重合を完結し、アクリロニトリル-N-フェニルマレイミド-スチレン共重合体ラテックスを得た。

なお、ABSグラフト共重合体ラテックス100部(固形分)には酸化防止剤としてスマライザー®BBM 1部およびトリスノニルフェニルホスファイト2部を添加した後、塩化カルシウムを用いて塩析を行い、脱水・乾燥して粉末状のABSグラフト共重合体を得た。又、スチレン系共重合体ラテックスA-2, A-3およびA-4については、各々、そのまま塩化カルシウムを用いて塩析を行い、脱水乾燥して粉末化した。

参考例2 オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)の製造

B-1

窒素置換した反応器に、過硫酸カリウム0.3部および純水120部を仕込んだ後、

た。

なお、共重合体B-1、B-2およびB-8の固有粘度(ジメチルホルムアルデヒド-スルホキサイドを用いて80℃で測定)は、それぞれ0.92、0.71および0.89であった。

ラテックス状の共重合体B-1~B-8については、各々、塩化カルシウムで塩析後、脱水・乾燥して粉末とした。

参考例8 官能基含有重合体(C)

C-1

グリシジルメタクリレートおよびスチレンをそれぞれメタクリル酸8部およびスチレン67部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-2

グリシジルメタクリレートをメタクリル酸とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-8

メタクリル酸およびアクリロニトリルの

攪拌下に65℃に昇温した。その後アクリロニトリル30部、スチレン60部、グリシジルメタクリレート10部およびヒードデシルメルカプタン0.3部からなる混合モノマー溶液およびラウリル硫酸ナトリウム2部を含む乳化剤水溶液30部を各々4時間に亘って連続添加し、その後重合系を70℃に昇温し、8時間熟成して重合を完結し、共重合体を得た。

B-2

アクリロニトリル、スチレンおよびグリシジルメタクリレートの使用量をそれぞれ25部、70部および5部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

B-3

アクリロニトリル、スチレンおよびグリシジルメタクリレートの使用量をそれぞれ30部、69部および1部とした以外はB-1と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

使用量をそれぞれ20部および20部とした以外はC-2と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-4

メタクリル酸をヒドロキシエチルアクリレートとした以外はC-2と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-5

メタクリル酸を2-ビニルピリジルとした以外はC-2と同様に重合を行ない、共重合体を得た。

C-6

窒素置換した反応器に平均粒子径0.45μ、ゲル80%、固形分50%のポリブタジエンラテックス100部、過硫酸カリウム0.3部、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム0.5部および純水100部を仕込んだ後、攪拌を開始し、65℃に昇温した。その後アクリロニトリル10部、スチレン20部、メタクリル酸20部およびヒード



デシルメルカプタン 0.3 部からなる混合モノマー溶液およびドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム 1 部を含む乳化剤水溶液 30 部を各々 4 時間に亘って連続添加した。その後重合系を 70℃ に昇温し、3 時間熟成して重合を完結し、共重合体を得た。

なお、共重合体 C-1 ~ C-5 の固有粘度 (ジメチルホルムアルデヒドスルホキサイドを用いて 30℃ で測定) は、それぞれ 0.39、0.51、0.81、0.83 および 0.65 であった。

ラテックス状の官能基含有重合体 C-1 ~ C-6 については、各々、塩化カルシウムで塩析後、脱水・乾燥して粉末とした。但し、C-6 のみは、A-1 と同様に酸化防止剤を添加後、塩析を行った。

#### 参考例 4 エポキシ基含有オレフィン共重合体(D)

オートクレーブ型ポリエチレン製造装置を用いて高圧法ポリエチレンの重合条件に従い、エチレン 90 ~~部~~ 部とグリシジルメタクリレ

アクリロニトリル 5 部とブチルアクリレート 95 部とからなる平均粒子径 0.81  $\mu$ 、固形分 50% のポリブチルアクリレートラテックス 100 部に代えて重合を行った。その後、A-1 同様に酸化防止剤の添加、塩析、脱水、乾燥を経てグラフト体を得た。

参考例 1 の A-2 に示されるアクリロニトリル-スチレン共重合体と該グラフト体とを混合し、一般に AAS 樹脂と称されるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂 (ゴム含有量約 15%) を得た。

#### A-7

公知の塊状重合法に基づきポリブタジエンゴムを 7% 含有するゴム強化ポリスチレンを得た。

#### 実施例 1 ~ 1.2 および比較例 1 ~ 10

参考例で製造したゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体(B)、官能基含有重合体(C)およびエポキシ基含有オレフィン共重合体(D)を第

1 表に示す配合組成で混合し、40 mm 単軸押

#### 参考例 5 ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)の製造

##### A-5

非共役ジエンとしてエチリデンノルボルネンを含むエチレン-プロピレン-非共役ジエンゴム (プロピレン含有量 50%、ヨウ素価 15、ムーニー粘度 75) 40 部、スチレン 45 部およびアクリロニトリル 15 部を用いて公知の懸濁重合法に基づきグラフト重合を行い、脱水・乾燥を経てグラフト体を得た。

参考例 1 の A-2 に示されるアクリロニトリル-スチレン共重合体と該グラフト体とを混合し、一般に AES 樹脂と称されるゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂 (ゴム含有量約 16%) を得た。

##### A-6

参考例 1 の A-1 に示される平均粒子径 0.4  $\mu$ 、ゲル含有率 80%、固形分 50% のポリブタジエンラテックス 100 部を、

1 表に示す配合組成で混合し、40 mm 単軸押出機を用いて熔融混練した。得られた樹脂組成物の特性を以下の方法により測定し、その結果を第 1 表に示した。

○耐衝撃性 (ノッチ付アイゾット): ASTM D-256

○流れ性: 高化式フローテスター

○表面光沢および光沢むら: 3.5 オンス射出成形機を用いて 60 mm × 60 mm 厚さ 3 mm の試験板を成形し、試験板中央部の光沢をスガ試験機製デジタル変角光沢計 UGV-4D を用いて入射角 60° で測定した。

又、試験板表面全体の光沢むらを目視判定により評価した。

表 - 1

(部)

組成物	実 施 例												比 較 例									
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂(A)																						
A - 1	30	30	30	30	30	30	30	30	60	20	30	80	30	30	30	30	30	5	90	30	30	30
A - 2									30	70												
A - 3	55	55	55	60	59	55	55	66			68		70	59.95	30	64.95	5	80		65	60	60
A - 4												47										
オレフィンを含まない エポキシ基含有共重合体(B)																						
B - 1	5							3			1											
B - 2		5				5	5		3	3		3	0.05	30	5	5	5	5	5			
B - 3			5	7	10																	
官能基含有重合体(C)																						
C - 1	10	10	10						7	7		20	10	10		60	10	5				
C - 2				3																10		
C - 3					1						1				0.05							
C - 4						10																
C - 5							10															
C - 6								1														
エポキシ基含有オレフィン共重合体(D)																						10
組成物中のゴム量 (%)	15	15	15	15	15	15	15	15.5	30	10	15	15	15	15	15	15	15	2.5	45	15	15	15
一 特 性 -																						
○耐衝撃性 ノッチ付アイソット (kg・cm/cd)	14	14	15	15	18	14	13	15	31	11	15	12	15	15	7	10	4	2	39	13	12	6
○流れ性 230℃、60kg/cm(α/min)	0.25	0.27	0.29	0.25	0.22	0.31	0.29	0.22	0.61	1.2	0.30	0.15	0.3	0.29	0.05	0.28	0.04	0.42	0.05	0.25	0.1	0.15
○表面光沢 (%)	13	14	17	15	17	16	16	19	14	13	25	19	91	58	7	45	6	13	17	51	45	17
○光沢むら	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	無	有	無	有	無	無	無	有	有	無

## 実施例 13 ~ 15 および比較例 11 ~ 13

参考例 5 で得られた各種ゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂 (A - 5 ~ A - 7)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体 (B - 2) および官能基含有重合体 (C - 1) を第 2 表に示す配合組成で実施例 1 と同様にして組成物を得ると共に特性を測定した。結果を第 2 表に示す。

第 2 表

	実施例	比較例	実施例	比較例	実施例	比較例
	13	11	14	12	15	13
○ゴム変性熱可塑性樹脂						
A - 5 (部)・AES	90	100				
A - 6 "・AAS			90	100		
A - 7 "・HIPS					90	100
○オレフィンを含まない エポキシ基含有共重合体						
B - 2 (部)	3	0	5	0	7	0
○官能基含有重合体						
C - 1 (部)	7	0	5	0	3	0
組成物中のゴム量 (%)	14.4	16	13.5	15	6.3	7
一 特 性 -						
○耐衝撃性 ノッチ付アイソット (kg・cm/cd)	23	25	15	17	7	8
○流れ性 210℃、30kg/cm(α/min)	0.15	0.18	0.08	0.10	0.55	0.62
○表面光沢 (%)	17	85	18	37	11	65
○光沢むら	無	無	無	無	無	無

## 実施例 16 および 比較例 14

参考例 1 で得られたゴム変性スチレン系熱可塑性樹脂 (A-1)、オレフィンを含まないエポキシ基含有共重合体 (B-2)、官能基含有重合体 (C-1) ならびに芳香族ポリカーボネートを第 3 表に示す配合組成で実施例 1 と同様にして組成物を得ると共に特性を測定した。結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	実施例 16	比較例 14
<ul style="list-style-type: none"> <li>◦ ゴム変性熱可塑性樹脂 A-1 (部)、ABS</li> <li>◦ オレフィンを含まないエポキシ基 含有共重合体 B-2 (部)</li> <li>◦ 官能基含有重合体 C-1 (部)</li> <li>◦ ポリカーボネート (部)</li> </ul>	45  3 7 45	50  0 0 50
— 特 性 —		
◦ 耐衝撃性 ノッチ付アイソット ( $kg \cdot cm/cm$ )	50	55
◦ 流れ性 230℃、60 $kg/cm$ ( $cm/min$ )	0.55	0.89
◦ 表面光沢 (%)	18	91
◦ 光沢むら	無	無

## &lt; 発明の効果 &gt;

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、従来の公知の艶消し熱可塑性樹脂組成物に比して、流れ性と成形品の艶消しレベルのバランスが優れると共に、光沢むらのない均一な艶消し表面が得られるという特徴を有する。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社